



半導体ナノ粒子 - ジアリールエテン誘導体ハイブリッド系の構築と励起子発光制御

著者	木下 賢
発行年	2017
URL	http://hdl.handle.net/10236/00027056

半導体ナノ粒子-ジアリールエテン誘導体ハイブリッド系の 構築と励起子発光制御

関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 玉井尚登研究室 木下 賢

【序論】ジアリールエテン誘導体(DAE)は、光誘起開閉環反応により可逆的に基底状態の電子状態が大きく変化する化合物である。また、半導体ナノ粒子は一つのフォトンから多励起子を生成するキャリア増幅や高励起状態からのホット電子移動などの特異な現象を示し、かつ高い分子吸光係数を持つ。これらのナノ粒子の励起子をジアリールエテン誘導体の電子状態と相互作用させることで新たな性質を創り出すことが期待できる。新規光応答システムの構築を目指し DAE をコロイド合成した配位子の異なる量子ドット(QDs)に接合させ、ハイブリッド系 (CdTe QDs-DAE, CdSe QDs-DAE)を構築し、これらの励起子ダイナミクスと光スイッチングの関係を解析した。

【実験】コロイド合成法により Oleic Acid (OA)配位子を持つ CdSe QDs (OA)¹⁾および trioctylphosphine oxide (TOPO)を配位子にもつ CdSe QDs (TOPO)²⁾を合成した。半導体ナノ粒子には良溶媒で、DAE には貧溶媒である *n*-hexane を溶媒として用い、CdTe QDs と DAE, CdSe QDs と DAE を接合させた。半導体ナノ粒子の発光寿命は Ti:Sapphire レーザーを励起光源 ($\lambda_{\text{ex}} = 415 \text{ nm}$)としたピコ秒 single-photon timing 法により測定し、過渡吸収は励起光として 400 nm のフェムト秒パルスを、観測光にはフェムト秒白色光を用いて測定した。

【結果と考察】TOPO 配位子を持つ CdSe QDs (TOPO) に対し、数倍の DAE を加えた場合の開環体 (DAEC) および開環体 (DAEO) の接合直後の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを図 1 に示す。DAE の溶解度が極めて低い *n*-hexane 中で開環体の吸収スペクトルが観測できたことから、DAE が CdSe QDs (TOPO) に接合したと考えられる。CdSe QDs (OA)-DAE, CdTe QDs (OA)-DAE に対しても同様の結果が得られた。しかし、CdSe QDs(OA)-DAEC および CdSe QDs(OA)-DAEO の発光強度は増

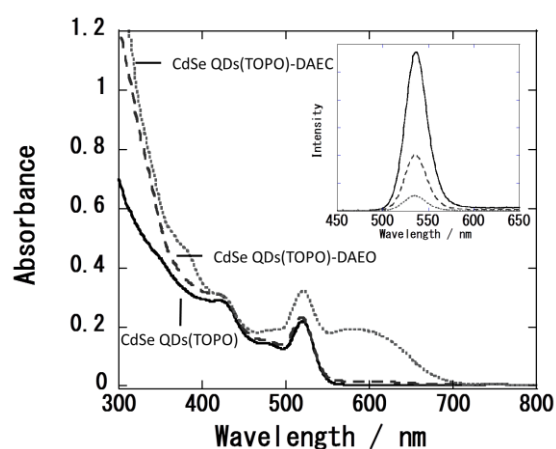


図 1 CdSe QDs (TOPO)および DAE とのハイブリッド系の吸収スペクトルと発光スペクトル

強し、他の系とは異なる挙動を示した。これは、配位子による半導体ナノ粒子表面の状態変化によるものである。TOPO 配位子は、CdSe QDs 上で Electron trap passivator として働き、CdTe QDs 上では OA 配位子が Electron trap passivator として働くことが知られている³⁾。したがって CdTe QDs (OA)-DAE ハイブリッド系は CdSe QDs (TOPO) と同様な消光を示すと予想されるが、実験的にも確認できた。次に CdSe QDs (TOPO)-DAEC および CdTe QDs (OA)-DAEC の QDs と DAEC の比率を変化させ、蛍光寿命測定を行った結果、吸着個数に伴い DAEC 由来の蛍光減衰の割合の増加と、そのあとに接合していない QDs の減衰曲線が観測された。このような蛍光減衰をグローバル解析を行った結果、CdSe QDs (TOPO)-DAE と CdTe QDs (OA)-DAE の励起エネルギー移動の時定数 k_{ET} がどちらも $(400 \text{ ps})^{-1}$ であると見積もられた。

CdSe QDs (TOPO)-DAE の過渡吸収スペクトルを図 2 ($\lambda_{ex}=400 \text{ nm}$, $200\mu\text{W}$) に示す。主に、CdSe QDs の状態占有によるブリーチ信号が観測されており、遅い時間スケールで CdSe QDs から DAEC への励起エネルギー移動が起こっているように見える。しかし、DAEC が吸着したハイブリッド系では、1S ブリーチの立ち上がり時間(図 3)およびブリーチ収率が CdSe QDs のみと異なる事がわかった。詳細な解析の結果、高励起状態から 1S(e)状態への緩和時間は CdSe QDs のみでは 250 fs、DAEC 吸着後は 220 fs となり、それに対応してブリーチ収率も DAEC 吸着系で低下した。これらの結果から、400 nm 励起では CdSe QDs の高励起状態から 10~20%の収率で DAEC へ励起エネルギーないし、ホット電子が移動している事が明らかになった。CdTe QDs(OA)-DAEC ハイブリッド系でも同様の結果が得られ、ハイブリッド系では高励起状態が重要な寄与をする事が明らかとなった。

1) A.Boulesbaa et. al., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 962.

2) C.Constantine et. al., *Langmuir*, **2003**, 19, 9863.

3) G. Krishnamurthy Grandhi et. al., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 19785.

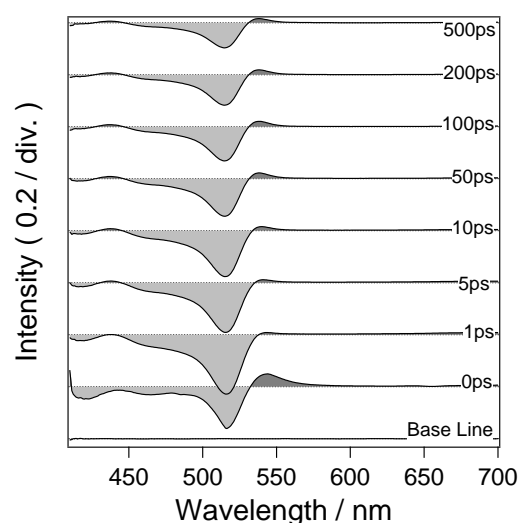


図 2 CdSe QDs-DAEC ハイブリッド系の過渡吸収スペクトル($\lambda_{ex}=400 \text{ nm}$)

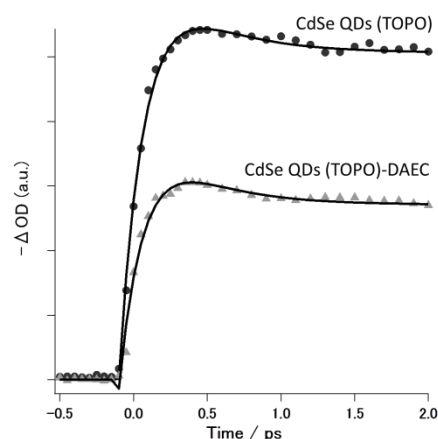


図 3 CdSe QDs-DAEC, および CdSe QDs(TOPO)の過渡吸収ダイナミクス ($\lambda_{obs.} 515 \text{ nm}$)